

Light emitting device with phosphor composition

Publication number: CN1289456 (A)

Publication date: 2001-03-28

Inventor(s): SRIVASTAVA A S [US]; LEVINSON L M [US]; BEERS W W [US]

Applicant(s): GEN ELECTRIC [US]

Classification:

- International: C09K11/77; H01L33/00; H01S5/022; C09K11/77; H01L33/00; H01S5/00; (IPC1-7): H01L33/00; C09K11/78; C09K11/80; C09K11/82

- European: C09K11/77N2D; C09K11/77N6; C09K11/77S2D; C09K11/77S6; C09K11/77S12; C09K11/77T2D; C09K11/77T2H4; C09K11/77T8; H01L33/00B3B

Application number: CN19998002520 19991130

Priority number(s): US19980203212 19981130

Also published as:

CN1246912 (C)

WO0033390 (A1)

JP2002531956 (T)

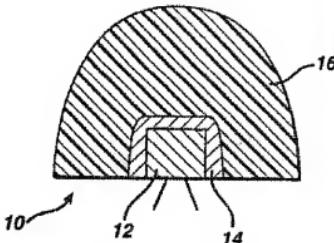
AU2033900 (A)

EP1051759 (A1)

Abstract not available for CN 1289456 (A)

Abstract of corresponding document: WO 0033390 (A1)

The invention relates to a light source comprising a phosphor composition and a light emitting device such as an LED or a laser diode. The phosphor composition absorbs radiation having a first spectrum and emits radiation having a second spectrum and comprises at least one of: YBO₃:Ce<3+>, Tb<3+>; BaMgAl₁₀O₁₇:Eu<2+>, Mn<2+>; (Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)2S4:Eu<2+>; and Y₃Al₅O₁₂:Ce<3+>; and at least one of: Y₂O₂S:Eu<3+>, Bi<3+>; YVO₄:Eu<3+>, Bi<3+>; SrS:Eu<2+>; SrY₂4:Eu<2+>; CaLa₂S₄:Ce<3+>; and (Ca,Sr,S:Eu<2+>. The phosphor composition and the light source together can produce white light with pleasing characteristics, such as a color temperature of 3000-6500 DEG K, a color rendering index of about 83-87, and a device luminous efficacy of about 10-20 lumens per watt.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl?

H01L 33/00

C09K 11/78

C09K 11/80

C09K 11/82

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99802520.8

[43] 公开日 2001 年 3 月 28 日

[11] 公开号 CN 1289456A

[22] 申请日 1999.11.30 [21] 申请号 99802520.8

[30] 优先权

[32] 1998.11.30 [33] US [31] 09/203,212

[86] 国际申请 PCT/US99/28280 1999.11.30

[87] 国际公布 WO00/33390 英 2000.6.8

[85] 进入国家阶段日期 2000.7.28

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 A·M·斯里瓦斯塔瓦 L·M·莱温森

W·W·贝尔斯

A·R·杜加尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

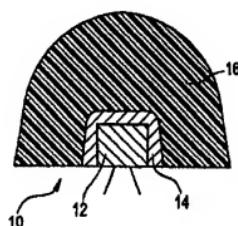
代理人 卢新华 王其源

权利要求书 4 页 说明书 9 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 含有磷光体组合物的发光器件

[57] 摘要

本发明涉及一种光源,它包括:磷光体组合物和发光器件如 LED 和激光二极管。磷光体组合物吸收具有第一光谱的辐射并且发射具有第二光谱的辐射,磷光体组合物至少包括下述的组合物之一: $YBO_3:Ce^{3+}, Tb^{3+}$; $BaMgAl_10O_{19}:Eu^{2+}, Mn^{2+}$; $(Sr, Ca, Ba)(Al, Ga)_2S_4:Eu^{2+}$; $Y_2Al_5O_12-Ce^{3+}$; 并且至少包括以下的组合物之一: $Y_2O_3:S:Eu^{3+}, Bi^{3+}$; $YVO_4:Eu^{2+}, Bi^{3+}$; $SrS:Eu^{2+}$; $SrY_2S_4:Eu^{3+}$; $CaLa_2S_4:Ce^{3+}$; $(Ca, Sr)S:Eu^{2+}$ 。这种磷光体组合物和光源一起可以产生令人赏心悦目的白光,例如色温为 3000—6500K, 彩色再现指数约为 83—87, 器件发光效率约为 10—20 流明/瓦特。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种发光器件，它包括发射蓝光的 LED，所说发射蓝光的 LED 由含磷光体的覆盖物覆盖，含磷光体的覆盖物包含发射绿色光的磷光体和发射红色光的磷光体，所说发射绿色光的磷光体和发射红色光的磷光体由所说发射蓝光的 LED 激发。
2. 权利要求 1 的器件，其特征在于：所说发射蓝光的 LED 的发射峰在 420 - 470nm，其 $1/2$ 最大值处的全宽度不大于 70nm。
3. 权利要求 1 的器件，其特征在于：所说发射绿光的磷光体的发射峰在 530 - 555nm，其 $1/2$ 最大值处的全宽度不大于 35nm。
4. 权利要求 1 的器件，其特征在于：所说发射红光的磷光体的发射峰在 610 - 625nm，其 $1/2$ 最大值处的全宽度不大于 20nm。
5. 权利要求 2 的器件，其特征在于：所说发射绿光的磷光体的发射峰在 530 - 555nm，其 $1/2$ 最大值处的全宽度不大于 35nm；所说发射红光的磷光体的发射峰在 610 - 625nm，其 $1/2$ 最大值处的全宽度不大于 20nm。
6. 权利要求 5 的器件，其特征在于：所说器件在通电时产生白光，其 CRI 大于 70。
7. 权利要求 6 的器件，其特征在于：进一步包括位于所说含磷光体的覆盖物上的透明聚合物透镜。
8. 权利要求 5 的器件，其特征在于：所说器件在通电时的 CRI 大于 80。
9. 权利要求 5 的器件，其特征在于：所说发射红光的磷光体的发射峰在约 611nm。
10. 权利要求 9 的器件，其特征在于：所说发射绿光的磷光体的发射峰在约 545nm。
11. 一种磷光体组合物，它吸收具有第一光谱的辐射并且发射具有第二光谱的辐射，该磷光体组合物至少包括下述的组合物之一：
- YBO₃:Ce³⁺, Tb³⁺;
- BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺, Mn²⁺;
- (Sr, Ca, Ba)(Al, Ga)₅S₄:Eu²⁺;
- Y₃Al₅O₁₂-Ce³⁺;
- 并且至少包括以下的组合物之一：

Y₂O₃:Eu³⁺, Bi³⁺;

YVO₄:Eu³⁺, Bi³⁺;

SrS:Eu²⁺;

SrY₂S₄:Eu²⁺;

5 CaLa₂S₄:Ce³⁺

(Ca, Sr)S:Eu²⁺.

12. 权利要求 11 的磷光体组合物，其特征在于：该磷光体组合物包括 (Sr, Ca, Ba) (Al, Ga)₂S₄:Eu²⁺; 和 (Ca, Sr)S:Eu²⁺.

13. 权利要求 11 的磷光体组合物，其特征在于：该磷光体组合物 10 包括 Y₃Al₅O₁₂-Ce³⁺ 和 SrS:Eu²⁺.

14. 权利要求 11 的磷光体组合物，其特征在于：该磷光体组合物包括 Y₂O₃:Eu³⁺, Bi³⁺ 和 YVO₄:Eu³⁺, Bi³⁺ 中的至少一种.

15. 权利要求 14 的磷光体组合物，其特征在于：该磷光体组合物包括 YBO₃:Ce³⁺, Tb³⁺.

16. 权利要求 11 的磷光体组合物，其特征在于：第一光谱包括蓝光.

17. 权利要求 16 的磷光体组合物，其特征在于：蓝光的发射峰在约 450nm 和约 470nm 之间.

18. 权利要求 11 的磷光体组合物，其特征在于：第二光谱包括第 20 一和第二成分，第一成分的发射峰在约 570 - 590nm，第二成分的发射峰在约 600 - 650nm.

19. 权利要求 11 的磷光体组合物，其特征在于：第二光谱包括第一和第二成分，第一成分的发射峰在约 540 - 550nm，第二成分的发射峰在约 610 - 615nm.

25 20. 一种灯，它包括：

发光器件，和

磷光体组合物，它吸收具有第一光谱的辐射并且发射具有第二光谱的辐射，磷光体组合物至少包括下述的组合物之一：

YBO₃:Ce³⁺, Tb³⁺;

30 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺, Mn²⁺;

(Sr, Ca, Ba) (Al, Ga)₂S₄:Eu²⁺;

Y₃Al₅O₁₂-Ce³⁺;

并且至少包括以下的组合物之一：

$\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$;

$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$;

$\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$;

5 $\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$;

$\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$

$(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}^{2+}$.

21、权利要求 20 的灯，其特征在于：发光器件包括发光二极管。

22、权利要求 20 的灯，其特征在于：发光器件包括激光二极管。

10 23、权利要求 20 的灯，其特征在于：该磷光体组合物包括 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Ga})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$; 和 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}^{2+}$.

24、权利要求 20 的灯，其特征在于：该磷光体组合物包括 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$.

25、权利要求 20 的灯，其特征在于：该磷光体组合物包括 15 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 和 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 中的至少一种。

26、权利要求 25 的灯，其特征在于：该磷光体组合物包括 $\text{YBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$.

27、一种产生白光的方法，它包括如下步骤：

产生光；

20 引导光到磷光体组合物，该磷光体组合物至少包括下述的组合物之一：

$\text{YBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$;

$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$;

$(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Ga})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$;

25 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{Ce}^{3+}$;

并且至少包括以下的组合物之一：

$\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$;

$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$;

$\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$;

30 $\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$;

$\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$

$(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ ； 并且

用磷光体组合物转换至少一部分光使之成为具有不同光谱的光。

28. 一种发光器件，包括一种发射蓝光的 LED，所说发射蓝光的 LED 由含磷光体的覆盖物覆盖，含磷光体的覆盖物包含发射绿色光的磷光体和发射红色光的磷光体，所说发射绿色光的磷光体和发射红色光的磷光体由所说发射蓝光的 LED 激发，发射绿色光的磷光体和发射红色光的磷光体每个的 $1/2$ 最大值处的全宽度都小于 60nm 。

29. 权利要求 28 的发光器件，其特征在于：所说发射绿光的磷光体的发射峰在 $510 - 560\text{nm}$ ，所说发射红光的磷光体的发射峰在 $600 - 630\text{nm}$ 。

10 30. 权利要求 28 的发光器件，其特征在于：发射红色光的磷光体的 $1/2$ 最大值处的全宽度小于约 5nm 。

31. 权利要求 30 的发光器件，其特征在于：发射红色光的磷光体包括 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$, Bi^{3+} 和 $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$, Bi^{3+} 中的至少一种。

32. 一种发光器件，它包括：

15 发射蓝光的 LED，和含 $\text{SrS}\text{:Eu}^{3+}$, Ce^{3+} , K^+ 的磷光体组合物。

33. 权利要求 32 的发光器件，其特征在于：发射蓝光的 LED 的发射峰在约 425nm 和约 430nm 之间。

34. 一种包括 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$, Bi^{3+} 的磷光体组合物。

35. 一种包括 $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$, Bi^{3+} 的磷光体组合物。

00-07-26

说 明 书

含有磷光体组合物的发光器件

本申请是 1998 年 2 月 6 日递交的美国专利申请序列号 / 019647
5 部分继续申请。

发明的背景

发明的领域

本发明一般来说涉及发光器件，本发明具体来说涉及涂敷有磷光体的发光二极管（LED）或激光二极管。

10 相关技术的描述

固态光源已经用了许多年。颜色主要是红、橙、和绿。在最近几年，还生产了蓝光 LED。红、绿、和蓝 LED 的组合可以产生白光，但具有复杂的 4 引线包装。然而，不同的 LED 有不同的流明相对于寿命的曲线，使颜色随寿命而变。在 1996 年秋季，日本的 Nichia 引入了 15 一种新的白光 LED，产品型号为 NSPW310AS。这种产品使用掺有铈的钇铝柘榴石，可以把自 LED 的蓝光发射转换成极宽频带的黄光发射。发射峰在 580nm，其 1/2 最大值处的全宽度为 160nm。在 LED 上直接涂有磷光体。整个器件包在透明的塑料透镜中。发射包含足够多的黄光发射，以便在约 8000°K 的色温产生白光，彩色再现指数（CRI）约为 20 77，器件发光效率约为每瓦特输入电功率 5 流明（lm/w）。

众所周知，在不同的地理地区，人们对于发光特性的爱好是不同的。例如，在世界的某些地区，偏爱的是高色温，但在另外一些地区，则喜欢较低的色温。类似地，在某些地区，喜欢 90 几的 CRI，但另一些地区则喜欢 80 几的 CRI。因此期望，灯的输出特性能够适应特定的 25 爱好。

使用较多的磷光体可以降低 Nichia 生产的白光 LED 的色温，但同时也降低了系统的效率。因此需要一种具有较高器件发光效率的涂磷光体的 LED；还需要具有较低色温的这样的 LED。

发明的概述

30 按照本发明的一个典型的实施方案，一种发光器件包括发射蓝光的 LED，发射蓝光的 LED 由含磷光体的覆盖物覆盖，含磷光体的覆盖物包含发射绿光的磷光体和发射红光的磷光体，所说绿和红磷光体可

由发射蓝光的 LED 激发。

本发明还涉及一种磷光体组合物，它吸收具有第一光谱的辐射并且发射具有第二光谱的辐射，该磷光体组合物至少包括下述的组合物之一 $YBO_3:Ce^{3+}, Tb^{3+}$; $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}, Mn^{2+}$; (Sr, Ca, Ba)

5 (Al, Ga)₂S₄:Eu²⁺; $Y_3Al_5O_{12}-Ce^{3+}$; 并且至少包括以下的组合物之一: $Y_2O_3:Eu^{3+}, Bi^{3+}$; $YVO_4:Eu^{3+}, Bi^{3+}$; SrS:Eu²⁺; SrY₂S₄:Eu²⁺; (Ca, Sr)S:Eu²⁺; CaLa₂S₄:Ce³⁺ (这里，冒号后边的元素代表激活剂)。

本发明还涉及一种包括 $Y_2O_2S:Eu^{3+}, Bi^{3+}$ 的新的磷光体组合物。

本发明还涉及一种包括 $YVO_4:Eu^{3+}, Bi^{3+}$ 的新的磷光体组合物。

10 本发明还涉及一种包括磷光体组合物和发光器件例如 LED 或激光二极管的灯。LED 或激光二极管发射具有第一光谱的辐射，而磷光体组合物吸收至少一部分这个辐射。磷光体组合物发射具有第二光谱的辐射，所说的磷光体组合物至少包括下述的组合物之一 $YBO_3:Ce^{3+}, Tb^{3+}$; $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}, Mn^{2+}$; (Sr, Ca, Ba) (Al, Ga)₂S₄:Eu²⁺; $Y_3Al_5O_{12}-Ce^{3+}$; 并且至少包括以下的组合物之一: $Y_2O_2S:Eu^{3+}, Bi^{3+}$; $YVO_4:Eu^{3+}, Bi^{3+}$; SrS:Eu²⁺; SrY₂S₄:Eu²⁺; (Ca, Sr)S:Eu²⁺; CaLa₂S₄:Ce³⁺。

本发明还涉及一种发光器件，它包括发射蓝光的 LED 和含 SrS:Eu²⁺, Ce³⁺, K⁺ 的磷光体组合物。SrS:Eu²⁺, Ce³⁺, K⁺ 磷光体当由蓝光 20 激发时发出宽频带的光谱，其中包括红光和绿光。

本发明还涉及一种产生白光的方法，包括如下步骤: 产生光; 将光引向磷光体组合物，所说的磷光体组合物至少包括下述的组合物之一 $YBO_3:Ce^{3+}, Tb^{3+}$; $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}, Mn^{2+}$; (Sr, Ca, Ba) (Al, Ga)₂S₄:Eu²⁺; $Y_3Al_5O_{12}-Ce^{3+}$; 并且至少包括以下的组合物之一: $Y_2O_2S:Eu^{3+}, Bi^{3+}$; $YVO_4:Eu^{3+}, Bi^{3+}$; SrS:Eu²⁺; SrY₂S₄:Eu²⁺; (Ca, Sr)S:Eu²⁺; CaLa₂S₄:Ce³⁺; 和，利用所说的磷光体组合物将至少一部分光转换成具有不同光谱的光。

磷光体组合物和光源在一起可以产生具有令人愉快的特性的白光，例如，色温为 3000-4100[°]K，彩色再现指数大于 70，一般大于 30 80，例如约为 83-87，器件发光效率约为每瓦特输入电功率 10-20 流明。

附图简述

00-07-26

从以下结合附图的详细描述，本发明的其它特征和优点都将是显而易见的。

图 1 是本发明的涂磷光体的 LED 的示意剖面图；

图 2 是本发明的涂磷光体的 LED 的示意剖面图；

5 图 3 是包括本发明的另一个实施方案的激光二极管和磷光体组合物的灯的示意剖面图；

图 4 是 SrS:Eu²⁺, Ce³⁺, K⁺磷光体的发射光谱。

优选实施例的详细描述

除非另有说明或者显而易见，所说的份都是指重量份，所说的百分数都是指重量百分数。当给出优选范围时，例如 5 - 25，这意味着优选至少为 5，并且优选不超过 25。

10 用来描述光源的输出光谱的某些较重要的参数有色温、彩色再现指数、和器件发光效率。输出光谱的色温不是光源颜色的准确表示。光源的色温指的是和所讨论的光源有最接近的色匹配的黑体源的温度。色匹配在一般情况下是按常规的 CIE (Commission Interation de l'Eclairage) 色度图表示和比较的。例如参见“物理科学和技术百科全书”第 7 卷，第 230 - 230 页 (Robert A. Meyers ed., 1987)。一般来说，当色温提高时，光变得更蓝些。当色温降低时，光变得更红些。

20 当使用与标准光源相对的所论的光源进行测量时，彩色再现指数 (CRI) 是一组标准染料的表现颜色的畸变程度的一种度量，通过计算由与标准光源相对的所论的光源产生的色位移 (例如量化为三色系数)，可以确定 CRI。在一般情况下，对于低于 5000°K 的色温，所用的标准光源是适宜温度的黑体。对于大于 5000°K 的色温，一般使用日光作为标准光源。具有相对连续的输出光谱的光源，例如白炽灯，一般具有高的 CRI，例如等于或接近 100。具有多线输出光谱的光源，例如高压放电灯，一般具有范围约为 50 - 80 的 CRI。荧光灯一般具有大于约 60 的 CRI。

30 器件发光效率定义为灯输出的光通量除以输入到灯的电功率。灯的器件发光效率考虑到：光谱发光效率 (输出的光通量除以输入的辐射功率)、器件效率 (LED 输出的辐射功率除以输入到 LED 的电功率)、磷光体组合物的量子效率 (磷光体发射的光子数除以磷光体吸收的光

子数)、以及和发射光的频率降低有关的能量损耗(这个能量损耗等于 $h\Delta\nu$, 这里 h 是普朗克常数, $\Delta\nu$ 是光的频率变化)。

- 本发明的典型的实施方案包括 LED 和磷光体组合物, 它们在一起可产生令人赏心悦目的白光。例如 LED 和磷光体组合物可以产生色温在 3000°K - 6500°K 之间的光, 例如色温为 3000、3500、4100、5000、 6500°K 。典型的磷光体组合物还可以产生相当高的 CRI, 例如, 一般大于 70, 优选的大于 80, 例如 83 - 87, 并且可以产生高的器件发光效率, 例如每瓦特输入电功率或更大的输入电功率的器件发光效率为 10 - 20。
- 现在参照附图 1, 其中表示涂有磷光体的 LED 或发光器件 10, 它具有发射蓝光的 LED 12 和透明的聚合物透镜 16, 该 LED 12 由含磷光体层或覆盖层 14 覆盖(磷光体直接涂在 LED 上)。现在参照附图 2, 其中表示涂磷光体的 LED 或发光器件 10, 它具有发射蓝光的 LED 12 和透明的聚合物透镜 16, 该 LED 12 由含磷光体层或覆盖层 15 覆盖(磷光体嵌入聚合物中), 该聚合物透镜 16 模注在层 15 上。例如, 透镜 16 还可以是漫射透镜, 用于散射通过它传播的光。透镜 16 和层 15 也可含例如硅材料。
- 发射蓝光的 LED 12 的发射峰在 420 - 470nm, 更一般的在 430 - 460nm, 还要更一般的在 440 - 450, 优选的在 450 - 470nm, 其在 1 / 2 最大值处的全宽度一般不大于 70nm, 更一般的不大于 50nm, 还要更加一般的不大于 30nm。这类发射蓝光的 LED 在本领域是已知的, 其优选实例可由日本 Nichia 公司以产品 No. NSCB100 讲到。LED 12 的器件发光效率(LED 发出的辐射功率除以输入电功率)优选的至少为 4 %, 更优选的为 6 %, 还要更加优选的为 8 %。发射蓝光的 LED 在本领域中一般是公知的。

按照本发明的一个实施例, 使用两个蓝光激发的磷光体(用 LED 12 的蓝光发射激发)的组合代替上述 Nichia 产品的发射黄光的钇铝柘榴石, 这两个蓝光激发的磷光体中的一个发射绿光, 另一个发射红光。因为这些新的发射接近与 LED 发出的蓝光组合形成的三色刺激功能的峰值, 所以它们产生的光和现有技术器件中所使用的磷光体相比, 具有较高的发光效率和较好的彩色再现性。对于这些绿光和红光磷光体进行选择, 以使它们可以由发射蓝光的 LED 激发。发射绿色光

的磷光体发射峰一般在 510 - 560nm, 更一般的在 530 - 555nm, 还要更加一般的在 540 - 550nm, 例如约为 545nm, 其 1 / 2 最大值处的全宽度不大于 60, 一般不大于 50、35、20、10、或 5nm. 发射红色光的磷光体的发射峰一般在 600 - 630nm, 更一般的在 610 - 625nm, 还要更加一般的在 610 - 615nm, 优选的约为 611nm, 其 1 / 2 最大值处的全宽度不大于 100, 一般不大于 60、50、20、10、或 5nm. 含磷光体层 14 和 15 包括这些发射绿色光的磷光体和发射红色光的磷光体. 这些磷光体的粒度一般优选为 2 - 5 微米.

磷光体组合物的一个例子至少包括下述的发射绿色光的磷光体之 10 一 $\text{YBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$; $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$; $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Ga})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$; 并且与至少以下的发射红色光的磷光体之一组合: $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$; $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$; $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$; $\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$; $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$; $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}^{2+}$.

在上述磷光体中, 冒号后边的元素代表激活剂. 记法 (A, B, C) 15 代表 $(\text{Ax}, \text{Bx}, \text{Cx})$, 其中: $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, 并且 $x + y + z = 1$. 例如, $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})$ 代表 $(\text{Sr}_x, \text{Ca}_y, \text{Ba}_z)$, 其中: $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, 并且 $x + y + z = 1$. 记法 (A, B) 代表 (Ax, Bx) , 其中: $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, 并且 $x + y = 1$. 一般来说, x 和 y 都不是 0.

发绿光的磷光体在被蓝光激发时具有下述特性: $\text{YBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 20 的发射峰在约 545nm, 1 / 2 最大值处的全宽度约为 2nm; $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 的发射峰在约 515nm, 1 / 2 最大值处的全宽度约为 50 nm; $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Ga})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的发射峰在约 540nm, 1 / 2 最大值处的全宽度约为 50 nm.

发红光的磷光体在被蓝光激发时具有下述特性: $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 25 的发射峰在约 620nm, 1 / 2 最大值处的全宽度约为 2nm; $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 的发射峰在约 620nm, 1 / 2 最大值处的全宽度约为 2 nm; $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 的发射峰在约 610nm, 1 / 2 最大值处的全宽度约为 70 nm; $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ 的发射峰在约 610nm, 1 / 2 最大值处的全宽度约为 50 nm; $\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的发射峰在约 645nm, 1 / 2 最大值处的全宽度约为 100 nm; 30 $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ 的发射峰在约 600nm, 1 / 2 最大值处的全宽度约为 100 nm.

优选的作法是, 按重量比将红光和绿光磷光体混合起来, 从而可

以和 LED 的蓝光发射结合起来，它们产生适当的白光，例如：对于约 45 / 20 (红与绿的重量比)，得到约 3000°K 的白光；对于约 42 / 22 (红与绿的重量比)，得到约 3500°K 的白光；对于约 34 / 25 (红与绿的重量比)，得到约 4100°K 的白光；对于约 27 / 25 (红与绿的重量比)，得到约 5000°K 的白光；对于约 20 / 25 (红与绿的重量比)，得到约 6500°K 的白光。从 Eu³⁺ (红) 和 Tb³⁺ (绿) 还可以获得期望的发射。其它的用于绿光发射的激活剂包括 Mn²⁺ 和 Eu²⁺。

红光磷光体 Y₂O₃:Eu³⁺, Bi³⁺ 和 YVO₄:Eu³⁺, Bi³⁺ 具有相当窄的输出光谱，例如，1 / 2 最大值处的全宽度小于约 5nm，一般约 2nm。绿光磷光体 YBO₃:Ce³⁺, Tb³⁺ 也有相当窄的输出光谱，例如，1 / 2 最大值处的全宽度小于约 5nm，一般约 2nm。Y₂O₃:Eu³⁺, Bi³⁺ 和 / 或 YVO₄:Eu³⁺, Bi³⁺ 与 YBO₃:Ce³⁺, Tb³⁺ 的组合，将提供能有效地把蓝光转换为光通量的磷光体组合物。这些磷光体的效率和人的眼睛对于光的不同波长的可变灵敏度有关。在光谱的红光范围，人的眼睛的灵敏度在大于约 650nm 的波长处急骤下降。宽频带的红光磷光体的发射光谱在人的眼睛不敏感的大于 650nm 的波长处有一个相当大的发射部分。对于具有尖锐谱线的红光磷光体，例如 Y₂O₃:Eu³⁺, Bi³⁺ 和 YVO₄:Eu³⁺, Bi³⁺，几乎所有的发射光谱都位于人的眼睛对于红光最敏感的区域内，和宽频带红光磷光体相比，具有较高的光通量。一般来说，人的眼睛对于绿光波长的灵敏度下降得不如红光波长那么快，所以具有尖锐谱线发射的绿光磷光体就不那么重要。然而，例如 YBO₃:Ce³⁺, Tb³⁺ 之类的磷光体具有靠近光谱的最灵敏的绿光区 (555nm) 的尖锐的谱线发射，这样的磷光体也能有效地产生光通量。

通过组合化学计量的 Y₂O₃、Eu₂O₃、Bi₂O₃、和 V₂O₅ 并且在球磨内研磨约 2 小时，从而可以制备出红光磷光体 Y₂O₃:Eu³⁺, Bi³⁺。然后，将混合物放在炉内在约 100°C 下空气焙烧 10 个小时左右。加入铽，则可增加被磷光体吸收的光的波长，以致吸收蓝光。

通过组合化学计量的 Y₂O₃、Eu₂O₃、Bi₂O₃、并且在球磨内研磨约 2 小时，从而可以制备出红光磷光体 YVO₄:Eu³⁺, Bi³⁺。然后，将混合物在 H₂S 气氛下并在约 100°C 下加热 3 个小时左右。加入铽，则可增加被磷光体吸收的光的波长，以致吸收蓝光。

按照本发明的另一个实施方案，发射蓝光的 LED 与发射白光的磷

光体组合以产生白光。发射白光的磷光体的一个例子是 SrS:Eu²⁺, Ce³⁺, K⁺, 如图 4 所示的, 它有宽的发射。可以使用 SrS:Eu²⁺, Ce³⁺, K⁺ 并利用适当的激发 (如在约 425-430nm 的蓝光 LED 发射) 产生白光, 其中光谱的红光部分由 SrS:Eu²⁺ 提供, 光谱的绿光部分由 SrS:Ce³⁺ 提供。

按照本发明的另一个实施方案, 发射蓝光的 LED 与黄光磷光体和红光磷光体组合以产生白光。在一般情况下, 黄光磷光体的发射峰在约 570-590nm, 红光磷光体的发射峰在约 600-650nm。第一磷光体可以包括例如掺有 3 价铈的钇-铝-柘榴石 (Y₃Al₅O₁₂-Ce³⁺), 它可以发射相当宽的黄光光谱, 其发射峰在约 580nm, 其 1/2 最大值处的全宽度约为 160nm。第二磷光体发射红光, 并且包括上述的红光磷光体中的至少一种: Y₂O₃:Eu³⁺, Bi³⁺; YVO₄:Eu³⁺, Bi³⁺; SrS:Eu²⁺; SrY₂S₄:Eu²⁺; CaLa₂S₃:Ce³⁺; (Ca, Sr)S:Eu²⁺。

优选的作法是, 按重量比将红光和黄光磷光体混合起来, 从而可以和 LED 的蓝光发射组合, 它们产生适当的白光, 例如: 对于约 45/20 (红与黄的重量比), 得到约 3000^oK 的白光; 对于约 42/22 (红与黄的重量比), 得到约 3500^oK 的白光; 对于约 34/25 (红与黄的重量比), 得到约 4100^oK 的白光; 对于约 27/25 (红与黄的重量比), 得到约 5000^oK 的白光; 对于约 20/25 (红与黄的重量比), 得到约 6500^oK 的白光。

为了向 LED 涂敷含磷光体层, 可以将红和绿或黄 (以下写成绿/黄) 光磷光体或白光磷光体 (SrS:Eu²⁺, Ce³⁺, K⁺) 干混成一种适当的混合物, 然后加到液体悬浮介质中, 或者将各个磷光体 (一种或多种) 加到液体悬浮液中, 例如商业漆中使用的硝化纤维素/乙酸丁酯粘合剂和溶质溶液。还可以使用包括水的其它液体, 其中加入适当的分散剂和增稠剂或粘结剂, 如聚环氧乙烷。将含磷光体的悬浮液刷到、涂到、或按其它方式施加到 LED 上并干燥之。为了提供层 15 (见图 2), 磷光体 (一种或多种) 与适合的液体聚合物系统组合, 例如聚丙烯、聚碳酸酯、或聚四氟乙烯, 然后将其涂敷或施加到 LED 上并使之干燥、固化、硬化、或熟化。液体聚合物系统任选地可以是 UV (紫外) 固化的或室温固化的, 从而将 LED 的任何热损坏减至最小。透明的聚合物透镜 16 由适合的塑料制成, 例如聚碳酸酯或其它硬的透明塑料, 然

后在经过涂敷的 LED 上模制这个透镜 16. 透镜 16 还可以涂以抗反射层, 便于光从器件逃出。

磷光体涂层的整个厚度应该吸收绝大部分蓝光辐射, 同时还要允许某些蓝光辐射穿过, 以给出期望的彩色或白光。

5 一种不是太优选的作法是, 在 LED 上涂敷的绿光 / 黄光磷光体形成一个单独的层, 与红光磷光体层分开 (这些层在一起形成含绿光 / 黄光和红光的磷光体涂层), 当然, 绿光 / 黄光和红光的磷光体的总量最好保持上述的量不变。

10 在加上电流时, LED 产生蓝光, 蓝光中至少一部分被转变成红光和绿光 / 黄光。蓝光、红光、绿光 / 黄光的组合产生一种令人赏心悦目的具有优选的参数组合的白光, 例如: 色温在 3000°K - 6500°K 之间, CRI 大于 70, 一般大于 80, 例如在约 83 和 87 之间, 器件发光效率为每瓦特输入电功率 10 - 20 流明。

15 本发明的优选的涂磷光体的 LED 每瓦特提供 11 流明, 其色温为 5000°K , 蓝光 LED 效率为 4%。因为 LED 的效率提高了, 所以本发明的器件的每瓦特流明数也按比例提高。和三磷光体荧光灯类似, 本发明使发光效率最佳化。本发明在通电时可以产生类似于三磷光体荧光灯的白光。通过红光和绿光 / 黄光磷光体, 或者通过白光磷光体 ($\text{SrS:Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}, \text{K}^+$) 可以提供红光和绿光 / 黄光成分; 通过 LED 提供 20 蓝光成分。

25 图 3 表示发光器件 30 的还有一个实施方案, 它包括发射蓝光的激光二极管 32, 透明体 36, 和磷光体层 34。发射蓝光的激光二极管 32 的发射峰一般在 420 - 470nm , 更加一般的在 430 - 460nm , $1/2$ 最大值处的全宽度一般小于 10nm , 更加一般的小于 5nm 。发射蓝光的激光二极管在本领域中是公知的。例如参见美国专利 583879 号、第 5604763 号, 和第 5644584 号, 以及 Shuji Nakamura 和 Gerhard Fasol 的“蓝光激光二极管”(1997)。透明体 36 可以由适当的塑料制成, 例如聚碳酸酯, 或其它硬透明塑料, 或硅材料。透明体 36 可以是透明的, 或可以是散射可穿过它的光的漫射体。磷光体层 34 包括如以上所述的红光磷光体和绿光 / 黄光磷光体, 它们能够有效地吸收来自于激光二极管的蓝光。

30 发光器件 30 还可以包括许多散射颗粒 38, 散射颗粒 38 嵌入例如含玻璃或聚合物或硅材料的透明材料中。散射颗粒例如可以包括 Al_2O_3 颗

00-07-28

粒(如可以从 Baikowski 得到的 CR30 铝粉)或 TiO_2 颗粒。颗粒 38 有效地散射了激光二极管发出的相干光, 它的吸收量最好是可以略去不计的。漫射散射的激光与磷光体材料的耦合作用有利于减小光饱和效应和磷光体材料的物理损伤。

5 虽然已经给出并描述了本发明的优选实施方案, 但应该理解, 在不偏离这里公开并要求保护的本发明的范围的条件下还可以进行各种改进。

说 明 书 附 图

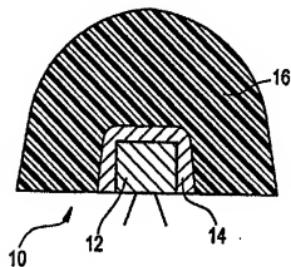


图 1

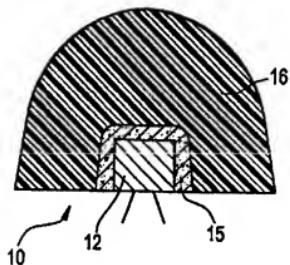


图 2

00-07-23

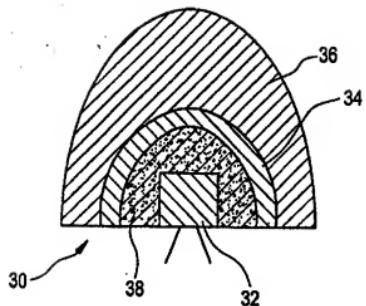


图 3

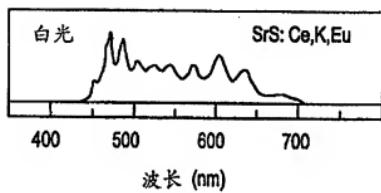


图 4